

03.04.00

JP00/01604

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

09/926160

E4

#11/2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 3月16日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第071023号

出願人

Applicant(s):

大日本インキ化学工業株式会社

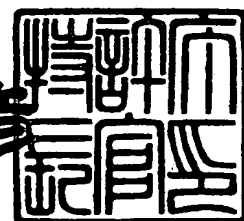
REC	26 MAY 2000
WIPO	PCT

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3034904

【書類名】 特許願

【整理番号】 11ASP10136

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29C 70/06

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府泉大津市条南町4-17-306

    【氏名】 野中 眞一

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府泉南郡熊取町若葉1-22-16

    【氏名】 本宮 滋

【特許出願人】

    【識別番号】 000002886

    【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

    【代表者】 奥村 晃三

【代理人】

    【識別番号】 100088764

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 高橋 勝利

    【電話番号】 03-3203-7754

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 008257

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9700878

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光硬化性シート状材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合性不飽和モノマー（a）、ポリメチルメタクリレート又はメチルメタクリレートを主成分とする重合体粉末（b）、光硬化剤（c）、および繊維強化材（d）からなり、下記表 1、2 で示すモル牽引定数 G を用い下記数 1 の式で算出された重合性不飽和モノマー（a）の相溶化パラメーター（以下 SP と略）が、8.1～10.0であることを特徴とする光硬化性シート状材料。

【数 1】

$$SP = \Sigma (G) / \text{分子量}$$

【表 1】

モル牽引定数 G

基	G	基	G
CH <sub>3</sub> -	148.3	-OH→	225.84
-CH <sub>2</sub> -	131.5	酸性二量体 -H	-50.47
>CH-	85.99	芳香族 OH	170.99
>C<	32.03	NH <sub>2</sub> -	226.56
CH <sub>2</sub> =	126.54	-NH-	180.03
-CH=	121.53	-N<	61.08
>C=	84.51	-CN	354.56
芳香族 CH=	117.12	-NCO	358.66
芳香族 >C-	98.12	-S-	209.42
エーテル、アセーテル -O-	114.98	Cl <sub>2</sub>	342.67
カルボキシル -O-	176.20	第1 Cl	205.06
-COO-	326.58	第2 Cl	208.27
>C=O	262.96	芳香族 Cl	161.0
-CHO	292.64	Br	257.88
(-CO) <sub>2</sub> O	567.29	芳香族 Br	205.60
		F	41.33

【表 2】

構造様式による G

基	G	基	G	
共役	23.26	5員環	20.09	
シス	-7.13	6員環	-23.44	
トランス	-13.50	オルト置換	9.69	
4員環	77.76	メタ置換	6.6	
		パラ置換	40.33	

【請求項2】（メタ）アクリル系重合体、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、ウレタンアクリレートから選択される1種以上の不飽和重合体樹脂（e）を含有することを特徴とする請求項1記載の光硬化性シート状材料。

【請求項3】 重合性不飽和モノマー(a)100重量部に対し、該重合体粉末(b)を1～100重量部含有することを特徴とする請求項1～2いずれか記載の光硬化性シート状材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生産性、取り扱い性、光硬化性に優れた紫外線および可視光によって硬化可能なシート状材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来よりシート状材料とする場合、樹脂組成物を増粘させてBステージ化させている。Bステージ化には、例えば、酸化マグネシウムのような金属酸化物を増粘剤として用いたり、イソシアネートによる増粘、光重合開始剤を添加して部分重合させる増粘、結晶性ポリエステルによって増粘させる方法などが知られている。

【0003】

①光硬化性材料の例として、酸化マグネシウムを用いた特開昭63-18674

4号公報、特開平3-106942号公報がある。

②イソシアネートを用いたシート状材料としては、特開昭60-123538号公報等が開示されている。

③紫外線照射によって一部を光重合させシート化する方法は、特公昭58-21927号公報、特開昭56-139535号公報、特開昭57-111322号公報等が開示されている。

④結晶性ポリエステルによって増粘させる方法は、特開昭58-67709号公報や特開平5-1123号公報に開示されている。

#### 【0004】

⑤さらに、光硬化性材料ではないものの、近年、検討されてきたアクリル樹脂微粉末を用いた増粘の具体例として、例えば、不飽和ポリエステル樹脂でのアクリル微粉末による増粘性材料として、特開平5-171022号公報、特開平9-95519号公報、特開平9-174698号公報、特開平9-174781号公報、特開平9-176331号公報などが挙げられる。また、アクリル樹脂に対しては、特開平5-32720号公報、特開平5-171022号公報、特開平6-298883号公報、特開平6-313019号公報、特開平7-188505号公報、特開平8-225705号公報、特開平10-67906号公報、特開平10-265639号公報、特開平10-279765号公報、特開平10-287716号公報等が開示されている。

これらは、取り扱い性、成形性、低収縮性、成型時のクラック防止、外観、増粘安定性、混練性を改善する目的で使用されている。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従来用いられている増粘方法の場合、例えば、金属酸化物の場合は、スチレンおよびアクリルモノマー等重合性モノマーに対してほとんど溶解せず、通常は分散させた状態で使用しており、樹脂組成物は濁り、透明性に劣ることから、光硬化性材料として光硬化性に劣っている。また、その増粘性はポリマー成分に活性OH基やCOOH基が必要であり、ビニルエステル等COOH基を有しない樹脂には使用できないという限界がある上、水分によって増粘性が左右され、安定な

シート状材料を得るための制御が難しいという欠点を有している。

【0006】

イソシアネート増粘の場合は、溶解性は良いものの、金属酸化物以上に水分による増粘阻害を受けやすいために増粘の制御が難しい。さらには、残存のイソシアネートがある場合に、かぶれなどを起こす場合があり、取り扱い性が良好とは言えない。

【0007】

光重合による増粘の場合、最終硬化に光を用いることもあり、増粘と硬化の段階を制御することが難しく、保存安定性に劣るという欠点を有している。

【0008】

また、特開平5-171022号公報に開示されているようなアクリル樹脂粉末を用いて増粘させた場合、不溶解部分が残ることから濁りが残り、透明性に劣ることから光硬化性が低下するなどの欠点を有している。

【0009】

本発明の目的は、多種のモノマーを反応性希釈剤として使用でき、増粘時間が短く取り扱い性、光硬化性に優れたシート状材料を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、これらの課題について鋭意研究の結果、本発明を完成するに至ったものである。

【0011】

即ち、本発明は、重合性不飽和モノマー（a）、ポリメチルメタクリレート又はメチルメタクリレートを主成分とする重合体粉末（b）、光硬化剤（c）、および繊維強化材（d）からなり、下記表1、2で示すモル牽引定数Gを用い下記数1の式で算出された重合性不飽和モノマー（a）の相溶化パラメーター（以下SPと略）が、8.1～10.0であることを特徴とする光硬化性シート状材料、更に、（メタ）アクリル系重合体、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、ウレタンアクリレートから選択される1種以上の重合性不飽和樹脂を含有させる光硬化性シート状材料を提供するものである。

【0012】

【数2】

$$SP = \Sigma (G) / \text{分子量}$$

【0013】

【表3】

モル牽引定数G

基	G	基	G	
CH <sub>2</sub> -	148.3	-OH→	225.84	
-CH <sub>2</sub> -	131.5	酸性二量体 -H	-50.47	
>CH-	85.99	芳香族 OH	170.99	
>C<	32.03	NH <sub>2</sub> -	226.56	
CH <sub>2</sub> =	126.54	-NH-	180.03	
-CH=	121.53	-N<	61.08	
>C=	84.51	-CN	354.56	
芳香族-CH=	117.12	-NCO	358.66	
芳香族>C-	98.12	-S-	209.42	
エーテル、アセーテル -O-	114.98	Cl <sub>2</sub>	342.67	
球状体 -O-	176.20	第1 Cl	205.06	
-OO-	326.58	第2 Cl	208.27	
>C=O	262.96	芳香族 Cl	161.0	
-CHO	292.64	Br	257.88	
(-CO) <sub>2</sub> O	567.29	芳香族 Br	205.60	
		F	41.33	

【0014】



【表 4】 構造様式による G

基	G	基	G	
共役	23.26	5員環	20.09	
シス	-7.13	6員環	-23.44	
トランス	-13.50	オルト置換	9.69	
4員環	77.76	メタ置換	6.6	
		パラ置換	40.33	

【0 0 1 5】

次に本発明を詳細に説明する。

【0 0 1 6】

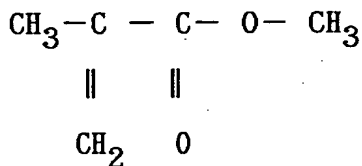
【発明の実施の形態】

本発明の相溶化パラメーター（S P 値）は、表 1、表 2 のモル牽引定数 G を数式 1 に当てはめて、算出された重合性モノマー（a）単独、又は、重合性モノマー（a）の混合物の計算値である。その値の計算例を具体的に次に示した。

【0 0 1 7】

< S P 値の計算例 >

メチルメタクリレート（MMA）の場合：



S P =  $\Sigma$  (G) / 分子量であるから、

$$\Sigma G(\text{MMA}) = 148.3 \times 2 ((\text{CH}_3-) \times 2) + 126.54 \times 1 ((\text{CH}_2=) \times 1) + 84.51 \times 1 ((>\text{C}=) \times 1) + 326.58 \times 1 ((-\text{COO}-) \times 1) = 834.23$$

従って、S P は、

$$\text{S P} = \Sigma G(\text{MMA}) / \text{分子量} = 834.23 / 100 = 8.34$$

【0 0 1 8】

混合液の場合：

S P (MMA) = 8.34

S P (NPGDMA) = 8.18

S P (IBMA) = 7.93

MMA/NPGDMA/IBMA = 100/50/50 なら

S P (混合液) =  $8.34 \times (100/200) + 8.18 \times (50/200) + 7.93 \times (50/200) = 8.20$

【0019】

本発明では、重合性モノマー (a) の S P 値が、8.1 ~ 10.0 範囲であることが重要である。この範囲から外れると、増粘性が十分得られない。

【0020】

重合性モノマー (a) としては、メタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステル (例えば、メタクリル酸又はアクリル酸のメチル、エチル、プロピル、n-、iso-、又はtert-ブチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、トリデシル又はステアシル、さらには脂肪族アルコール基を含有するもの) が挙げられる。

【0021】

また、ビニルアセテート、ビニルピバレート、ビニルネオノナノエート、ビニルネオデカノエート、ビニルラウレート、ビニルステアレート又はビニルベンゾエートなどのビニルエステルも用いることができる。

【0022】

また、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジエステルとして、例えば、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジブチルマレエート、ジシクロヘキシルマレエート、および同様の残基を有するフマレートを用いることもできる。

【0023】

さらに、ビニル芳香族化合物、例えばスチレン、ビニルトルエン、4-tert-ブチルスチレンなども使用することができる。

【0024】

また、多官能重合性モノマーを併用することもでき、例えば、エチレングリコール、1,2-および1,3-プロピレングリコール、1,3-および1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメ

チロールプロパン、ペンタエリスリトール、又はOH末端ポリエーテル類（例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリコールなど）のアクリル酸またはメタクリル酸のエステルやジビニルベンゼンのような芳香族系モノマーも使用できる。

## 【0025】

その他、好適なものとしては、ヒドロキシアルキルアクリレート及び／又はヒドロキシアルキルメタクリレートと、ジ－またはポリグリシジルエーテル、ジカルボン酸、オリゴエステル、ポリエステル、ジ－又はトリイソシアネート、イソシアネート基官能性のポリウレタンプレポリマーとの反応生成物や、アクリル酸又はメタクリル酸とジ－またはポリグリシジルエーテルとの反応生成物が挙げられる。

## 【0026】

これら重合性モノマー（a）のうち、モル牽引定数Gから算出されたSPが8.1～10.0であるものであれば単独で使用可能である。また、8.1より値の小さいモノマー、10.0より値の大きいモノマーでも、各モノマーの重量分率とSPの積の総和が8.1～10.0となる条件であれば、2種以上の重合性モノマー（a）を混合して用いることもできる。

## 【0027】

重合体粉末（b）は、ポリメチルメタクリレート又はメチルメタクリレートを主成分とする重合体で、好ましくは重量平均分子量10万～300万のもので、増粘剤として使用されるものである。

## 【0028】

重合体粉末（b）を構成するモノマーとしてのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとしては、例えば、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、メチルメタクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-デシルメタクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、n-アミル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ

）アクリレート等があげられる。また、ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンなどの共役ジエン系化合物、1, 4-ヘキサジエン、エチリデンノルボルネンなどの非共役ジエン系化合物などを用いることもできる。

【0029】

また、これらと共重合可能な単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-*t*-ブチルスチレン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル化合物、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系化合物、メタアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド、などのメタクリルアミド系化合物およびグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルアクリレートなども挙げることができる。

【0030】

重合体粉末 (b) には、アクリル酸エステル系またはメタクリル酸エステル系単量体と共にラジカル重合可能な二重結合を少なくとも2つ以上有する架橋性単量体を使用することもできる。架橋性単量体の具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートヘキサンジオールジアクリレート、オリゴエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、オリゴエチレングリコールジメタクリレートなどのジ(メタ)アクリレート類；、ジビニルベンゼンなどの芳香族ジビニル単量体、トリメリット酸トリアリル、トリアリルイソシアヌレートなどが例示される。該架橋性単量体の量は、共重合体中0.5重量%を超えてはならない。なぜなら、架橋度が高すぎ、マトリックス樹脂に膨潤せず、シートの透明性を低下させることで光硬化性も低下してしまうためである。

【0031】

該重合体粉末 (b) の製造方法は、限定されるものではないが、通常は乳化重合

法により製造する。すなわち、成分となる単量体を、乳化剤の存在下に重合開始剤として過酸化物開始剤、レドックス開始剤などのラジカル重合開始剤を用いて乳化重合を行いエマルジョンを得る。このような乳化重合により粒径が、好ましくは300～5000オングストロームの粒子状重合体を含有するエマルジョンを製造する。

#### 【0032】

乳化重合法により得られた共重合体を含むエマルジョンを通常、多翼型回転ディスク式、円盤型回転ディスク式、ノズル式などで噴霧乾燥することにより、重合体粉末(b)が得られる。この乾燥の場合、一般に該重合体は噴霧液滴単位で凝集し、好ましくは20～100 $\mu$ m程度の凝集粒子を形成する。凝集の程度は乾燥条件によって異なり、乾燥後に粉碎してほぐす工程をもうけることもできる。また、乳化重合後に塩析法や凍結法によりラテックス粒子を凝固分離し、脱水して調製したウェットケーキを流動床などで乾燥して、凝集粒子状として得ることもできる。

#### 【0033】

該重合体粉末(b)は、モノマー(a)あるいはモノマー(a)混合物100重量部に對し、1～100重量部の範囲であることが好ましい。より好ましくは10～50重量部の範囲である。これは、1重量部未満であれば、増粘が不足し、ベタツキなど取り扱い性に問題が生じ、また、100重量部を超える場合は、添加直後から粘度が高くなり混練困難となるか、あるいは混練できる場合でも、増粘後に不溶分として該重合体が残し、シートの透明性を損なうのみでなく、光硬化後の成型品の曲げ強度や衝撃強度が低下するといった問題が生じるためである。

#### 【0034】

光硬化剤(c)は、紫外部から可視部の領域の特定波長の光によって分解し、ラジカルを発生し得るもので、例えばジアセチル、ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンジル、ベンゾインエーテル、アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ジクロルフェノキシアセトフェノン、ヒドロキシルイソブチルケトン、ベンジルジメチルケタール、クロルチオキサントン、エチルアントラキノ、ベンゾフェノン、チオキサントン、ケタール、オニウム塩などに分類される有機化合物の1

種或いは混合物、および必要に応じてアミン等の助触媒を配合したものが用いられる。その添加量は、モノマー(a)と重合体粉末(b)との合計量に対して、好ましくは0.001~1重量%、より好ましくは0.01~0.5重量%である。

#### 【0035】

繊維強化材(d)としては、通常強化材として用いられるものでよく、例えば、ガラス繊維、ポリエステル繊維、フェノール繊維、ポリビニルアルコール繊維、芳香族ポリアミド繊維、ナイロン繊維、炭素繊維が挙げられる。これらの形態としては、例えば、チョップドストランド、チョップドストランドマット、ローピング、織物状などが挙げられる。これらの繊維補強材は組成物の粘度や得られる成形品の強度などを考慮して選ばれる。繊維強化材(d)の使用量は、モノマー(a)と重合体粉末(b)の合計100重量部に対して、好ましくは10~100重量部である。

#### 【0036】

本発明では、更に成型品とした際の物性を考慮すれば、不飽和重合体樹脂(e)を添加するのが好ましい。不飽和重合体樹脂(e)としては、例えば不飽和ポリエステル、ビニルエステル樹脂、ウレタン(メタ)アクリレート樹脂、および(メタ)アクリル重合体物が挙げられる。これらの不飽和重合体樹脂(e)は、通常重合性不飽和モノマー(a)を含むもので、その添加量は、モノマー(a)と重合体粉末(b)との合計100重量部に対して、好ましくは0~80重量%である。

#### 【0037】

本発明の不飽和ポリエステルとは、好ましくは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和二塩基酸を含む二塩基酸類と多価アルコール類、必要によりジシクロペンタジエン系化合物との縮合反応で得られるものであり、必要に応じて、一塩基酸、一価アルコール、モノエポキシ化合物等を使用することができる。好ましくは数平均分子量500~5000の範囲のものである。

#### 【0038】

本発明のビニルエステル樹脂とは、不飽和ポリエステル(メタ)アクリレート樹脂とも言われる、前記の不飽和ポリエステルの末端に(メタ)アクリル化合物

を反応した不飽和ポリエステル（メタ）アクリレートである。

【0039】

更に、本発明のビニルエステル樹脂とは、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂とも言われる、ビスフェノールタイプのエポキシ樹脂単独又はビスフェノールタイプのエポキシ樹脂とノボラックタイプのエポキシ樹脂とを混合した樹脂と不飽和一塩基酸とをエステル化触媒の存在下で反応して得られるものをいう。

【0040】

本発明のウレタン（メタ）アクリレート樹脂とは、好ましくはポリイソシアネートとポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール等のポリオール及びヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート化合物とを反応させて得られるもの、例えばポリプロピレングリコールとトリレンジイソシアネート（TDI）を1対2のモル比で反応させたポリイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタアクリレートとを1対2のモル比で反応させたもの等を挙げられる。

【0041】

本発明の重合性不飽和モノマー（a）と重合体粉末（b）との組成比は、好ましくは（a）：（b）＝95～10重量％：5～90重量％である。より好ましくは95～50重量％：5～50重量％である。光硬化剤（c）は、これら（a）と（b）合計量に対して好ましくは：0.001～1重量％、繊維強化材（d）は、これら（a）と（b）合計100重量部に対して、好ましくは10～100重量部である。不飽和重合体樹脂（e）は、（a）と（b）合計100重量部に対して好ましくは：0～80重量％である。

【0042】

上記組成物の粘度が高い場合には、減粘剤を使用することもできる。減粘剤としては、得られる組成物の粘度を低下させることができるものであれば、特に限定されるものではない。このような減粘剤としては、具体的には、例えば、飽和ポリエステル系化合物、BYK（品名W900、W905、W960、W965、W980、W990、W995、W996、W9010）等が挙げられる。これらの減粘剤は一種類のみを用いても良く、二種類以上を混合して用いても良い。

【0043】

本発明の光硬化性シート状材料の製造法は、常温でSPが8.0以上10.0以下である重合性不飽和モノマー(a)あるいはモノマー混合物(a)に、例えば、プラネタリーミキサー、ニーダーなどの公知の混合機を用いて、光硬化剤(c)を混合溶解させる。最後に増粘剤としてポリメチルメタクリレート又はメチルメタクリレートを主成分とする重合体粉末(b)を加え混合攪拌することでコンパウンドを製造する。

【0044】

この混合機で調製されたコンパウンドは、2枚の離型フィルム（遮光性離型フィルムでも良い）の一方または双方にフローコーターまたはドクターナイフによって好ましくは0.3～5mmの一定の厚さに塗布し、好ましくは、その上に繊維強化材(d)をチョッパーにより切断して散布するか、チョップドストランドマットを挟み込むようにしてから塗布面を内にして貼合わせ、好ましくは圧延機によって圧延し厚さ0.5～7mmのシート状材料を得る。離型フィルムが遮光性でない場合には、暗箱に収納するか、該材料の両面を遮光性フィルムで被覆する工程を必要とする。最終的に該材料は、両面を離型フィルムで被覆した状態でローラーによって巻きとるか、折り畳む。また、特にSMCマシンを使用しない場合として、例えば、チョップドストランドマットに上記混合物をロール等で含浸させても良い。

【0045】

増粘工程は、増粘剤の種類および量によって温度が異なるが、通常、常温（25℃）で1時間、45℃の加熱によって30分程度行う。得られた光硬化性シート状材料の離型フィルムの剥離性は良好である。

【0046】

本発明のシート状材料の使用法としては、屋外、屋内等で該材料の遮光性フィルム及び／又は離型性フィルムをはがし、被覆対象物の形状に合わせて賦形した後、1～3時間程度放置すれば、成形品或いは対象物を被覆可能である。このシート状材料の用途は、管の更正保護材、被覆材、ライニング材、固定材料等が



挙げられる。

【0047】

【実施例】

以下本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、文中「部」とあるのは、重量部を示すものである。

【0048】

(実施合成例：重合体粉末の合成)

メチルメタクリレート 80 部を、攪拌機を備えた反応機に仕込み、乳化剤としてメタクリル酸メチル／メタクリル酸共重合体からなる高分子乳化剤 1 部、触媒として過硫酸カリウム 0.1 部を添加し、水 150 重量部中で重合温度 80℃にて 180 分間攪拌した後、重合転化率 98% になるまで重合を行った。得られたラテックスの平均粒子径はいずれも 0.2~0.5  $\mu\text{m}$  の範囲内であった。得られたラテックスをスプレードライによって 150℃で噴霧乾燥し、重合体粉末を得た。重量平均分子量は 40 万であった。

【0049】

(実施例 1：プリプレグ)

モル牽引定数から算出される SP が 8.3 であるメチルメタクリレート 100 g と 8.2 であるネオペンチルグリコールジメタクリレート 100 g の混合物は、混合物としての SP が 8.3 である。これに紫外線硬化剤（イルガキュア 651、チバ・スペシャリティーケミカルズ製品）を 0.5 g 加え、攪拌溶解させる。その後、実施合成例 1 で作成したアクリル重合体粉末を 40 g を添加攪拌する。これを、 $450\text{ g}/\text{m}^2$  のチョップドストランドマット 50 cm × 30 cm に含浸させる。該増粘性コンパウンドは、25℃で 20 分以内に 1000 ポイズを超える速度の増粘性を示す。得られたプリプレグを遮光性フィルムで覆い保存し、シート状材料とした。

【0050】

該材料は、透明であり、若干タックを有する固形のシートとなる。硬化性は紫外線ランプで 5 秒照射させるだけで硬化した。

## 【0051】

## (実施例2：プリプレグ)

モル牽引定数から算出されるSPが8.3であるメチルメタクリレート100g、8.2であるネオペンチルグリコールジメタクリレート50gおよび7.9であるイソボルニルメタクリレート50gの混合物は、混合物としてのSPが8.18である。これに紫外線硬化剤（イルガキュア651、チバ・スペシャリティケミカルズ製品）0.5g加え、攪拌溶解させる。その後、実施合成例で作成したアクリル重合体粉末を40gを添加攪拌する。これを、 $450\text{ g/m}^2$ のチョップドストランドマット50cm×30cmに含浸させる。該増粘性コンパウンドは25℃で20分以内に1000ポイズを超える速増粘性を示した。得られたシート状材料（プリプレグ）を遮光性フィルムで覆い保存する。得られたシート状材料は透明であった。

該材料は、紫外線ランプを5秒照射させるだけで硬化した。

## 【0052】

## (実施例3：プリプレグ)

モル牽引定数から算出されるSPが9.0であるスチレン80gを含む不飽和ポリエステル樹脂（ポリライトFR-200：大日本イキ化学工業（株））200gに、紫外線硬化剤（イルガキュア651、チバ・スペシャリティケミカルズ製品）を0.5g加え、攪拌溶解させる。その後、実施合成例で作成したアクリル重合体粉末を40gを添加攪拌する。これを、 $450\text{ g/m}^2$ のチョップドストランドマット50cm×30cmに含浸させる。該増粘性コンパウンドは25℃で30分以内に1000ポイズを超える速増粘性を示した。得られた成形材料を遮光性フィルムで覆い保存した。

## 【0053】

該プリプレグは紫外線ランプを10秒照射させるだけで硬化可能であった。

## 【0054】

## (実施例4：ビニルエステルプリプレグ)

ビスフェノールA 1モル、メタクリル酸2モルから合成されるビニルエステル樹脂を使用する以外は、実施例3と同様に光硬化性シート状材料を作成した。得

られたシートは遮光性アルミ蒸着フィルムに包み、40℃で5分加熱することによって取り扱い性の良好なプリプレグシートとなる。得られたシート状材料は透明であり、紫外線ランプを8秒照射することで硬化した。

## 【0055】

## (比較例1：プリプレグ)

モル牽引定数から算出されるSPが7.9であるイソボルニルメタクリレート200gに紫外線硬化剤(イルガキュア651)0.5gを加え攪拌溶解させる。その後、実施合成例で作成したアクリル重合体粉末40gを添加攪拌する。これを、 $450\text{ g/m}^2$ のチョップドストランドマット50cm×30cmに含浸させるも、該コンパウンドは45℃でもほとんど増粘せず、プリプレグとして使用できなかった。

## 【0056】

## (比較例2：プリプレグ)

モル牽引定数から算出されるSPが8.3であるメチルメタクリレート36g、8.2であるネオペンチルグリコールジメタクリレート44gおよび7.9であるイソボルニルメタクリレート120gの混合物は、混合物としてのSPが8.0である。これに紫外線硬化剤(イルガキュア651)0.5g加え、攪拌溶解させる。その後、実施合成例で作成したアクリル重合体粉末を40gを添加攪拌する。これを、 $450\text{ g/m}^2$ のチョップドストランドマット50cm×30cmに含浸させる。該増粘性コンパウンドは25℃で30分以内に1000ポイスを超える速増粘性を示すが、白濁したプリプレグとなる。得られたプリプレグを遮光性フィルムで覆い保存する。

該プリプレグは紫外線ランプを30秒照射させることによって硬化した。

## 【0057】

## 【発明の効果】

本発明は、(a)、(b)、(c)、(d)成分からなることで、生産性、取り扱い性に優れ、光硬化性に優れたシート状材料を得ることができ、管の更正保護材、被覆材、ライニング材、固定材料等への使用に対し有用な材料となる。

特平 1 1 - 0 7 1 0 2 3

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、生産性、取り扱い性、光硬化性に優れた紫外線および可視光によって硬化可能なシート状材料にある。

【解決手段】 本発明は、重合性不飽和モノマー（a）、ポリメチルメタクリレート又はメチルメタクリレートを主成分とする重合体粉末（b）、光硬化剤（c）および繊維強化材（d）からなり、表 1，2 のモル牽引定数  $G$  を用い数 1 の式で算出された重合性不飽和モノマー（a）の相溶化パラメーター（以下  $SP$  と略）が、 $8.1 \sim 10.0$  であることを特徴とする光硬化性シート状材料を提供する。

【選択図】 なし

特平11-071023

## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第071023号
受付番号	59900241485
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 3月19日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 3月16日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002886]

1. 変更年月日	1990年 8月17日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都板橋区坂下3丁目35番58号
氏 名	大日本インキ化学工業株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**